

PCT/KR 2004/001251
RO/KR 27.05.2004



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함

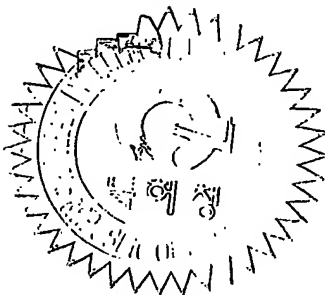
This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0051828
Application Number

출원년월일 : 2003년 07월 26일
Date of Application JUL 26, 2003

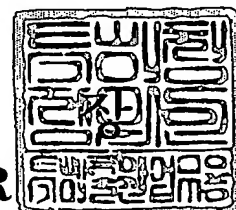
출원인 : 최인환
Applicant(s) CHOI IN HWAN

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



2004 년 05 월 27 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【제출일자】 2003.07.26
【발명의 명칭】 (1 족)-(3족)-(6족)2 화합물 반도체와 그 고용체 및 씨유아이엔
 에스이2를 기초로 하는 태양 전지 흡수층의 제조 방법
【발명의 영문명칭】 A method for the fabrication of thin-film I-III-VI2 compound
 semiconductors and its solid solutions, and the absorber
 layers of solar cells based on CuInSe2
【출원인】
【성명】 최인환
【출원인코드】 4-2001-038044-0
【대리인】
【성명】 오병석
【대리인코드】 9-1999-000342-5
【발명자】
【성명】 최인환
【출원인코드】 4-2001-038044-0
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의
 한 출원심사 를 청구합니다. 대리인
 오병석 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 5 면 5,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 10 항 429,000 원
【합계】 463,000 원
【감면사유】 개인 (70%감면)
【감면후 수수료】 138,900 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 위임장_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은, 제조 공정이 간소화되고 저비용으로 대량 생산이 가능한 태양 전지 흡수층을 제조하기 위하여, 화학 주기율표 상의 I족, III족 및 VI족 원소들을 이용하여 구성비가 (I족)-(III족)-(VI족)₂인 화합물을 제조하는 방법에 있어서, (1) 소정의 기판 상에 단일 (III족)-(VI족) 전구체를 이용하여 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 III-VI 화합물 박막을 형성하는 단계; (2) 상기 (III족)-(VI족) 박막상에, I족 금속을 포함하는 전구체를 이용하여, 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 (I족)₂-(VI족)박막을 형성하는 단계; 및 (3) 상기 (I족)₂-(VI족) 박막상에 단일 (III족)-(VI족) 전구체를 이용하여, 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 (I족)-(III족)-(VI족)₂ 박막을 제조하는 단계를 포함하는 (I족)-(III족)-(VI족)₂ 화합물의 제조 방법을 제공한다.

【대표도】

도 1

【색인어】

태양전지, 박막, 화합물

【명세서】

【발명의 명칭】

(1족)-(3족)-(6족)₂ 화합물 반도체와 그 고용체 및 씨유아이엔에스이₂를 기초로 하는 태양 전지 흡수층의 제조 방법{A method for the fabrication of thin-film I-III-VI₂ compound semiconductors and its solid solutions, and the absorber layers of solar cells based on CuInSe₂}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 CIGS 박막 제조 방법 100의 제조 공정을 개략적으로 나타낸 흐름도.

도 2은 본 발명에 따라 성장된 InSe 박막의 XRD 무늬를 나타낸 그래프.

도 3은 본 발명에 따라 성장된 Cu₂Se 박막의 XRD 무늬를 나타내는 그래프.

도 4는 본 발명에 따라 성장된 CuInSe₂ 박막의 XRD 무늬를 나타내는 그래프.

도 5는 본 발명에 따라 제조된 CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ 박막의 XRD 무늬를 나타내는 그래프.

도 6은 본 발명에 따라 제조된 CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ 박막에 있어서, [Ga]/[In+Ga]의 조성에 따른 격자상수 2a와 c의 변화를 나타낸 그래프.

도 7 및 도 8은 각각 본 발명에 따라 형성된 CIS와 CIGS 박막의 XRF에 의해 조사된 조성비를 나타낸 도면.

도 9(a) 내지 도 9(e)는 각각 본 실시예에서 형성된 CIGS 박막 샘플 a 내지 e의 표면을 전자 현미경으로 본 사진.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

⑨> 본 발명은 태양 전지용 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막 제조 방법에 관한 것이며, 더욱 상세하게는, 제조 공정이 친환경적이며 저비용으로 양질의 박막을 대량 생산 가능케 하는 태양 전지용 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막 제조 방법에 관한 것이다.

10> 박막형 태양 전지 중에서도 CuInSe_2 (이하, "CIS"라고도 함) 또는 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (이하, "CIGS"라고도 함) 박막을 포함하는 태양 전지는, 실험적으로 18.8% 이상의 에너지 변환 효율을 보이며, 대기 중에서 장시간 사용되더라도 매우 안정된 성능을 보임에 따라 이를 상용화하려는 연구가 활발히 이루어져오고 있다. 이러한 CIS 또는 CIGS 박막을 제조하는 기술로는 전착법(electrodeposition)을 비롯하여 여러 방법들이 제시되고 있으나 상용화와는 거리가 있다. 양질의 CIGS 박막을 제조하기 위해서는 기존 반도체 공정에서 폭 넓게 사용되고 있는 유기 금속 화학 기상 증착법(Metal Organic Chemical Vapor Deposition; 이하, "MOCVD"라 함)에 의하는 것이 가장 바람직하다.

그러나, MOCVD는 반도체 산업에서 양질의 박막을 저렴하게 생산할 수 있는 가장 보편화 된 기술이지만, 종래의 MOCVD 기술로 CIGS 태양 전지를 제조하게 되면 제조 비용 뿐만 아니라 공정이 단순치 않아 양질의 박막을 대량 생산하는 것이 현실적으로 불가능 하다.

<12> 또한, MOCVD에 의해 CIS 또는 CIGS 박막을 성장시키는 공정에 있어서, 기존의 전구체를 이용하여 제작하게 되면, 독성이 강한 Se 전구체 혹은 H_2Se 가스를 사용하게 되는데, 이들은

매우 강한 독성을 지니고 있기 때문에 대량 생산 환경에서는 인체에 심각한 위험을 초래할 수 있는 문제점이 있었다.

- 13> 나아가, CIS 또는 CIGS 박막을 성장시키기 위한 기판으로서는 통상적으로 유리 소재의 기판에 몰리브덴(Mo)를 스퍼터링(sputtering)하여 증착하고, 그 위에 박막을 성장하는 방법을 사용하여 그 유연성이 제한되어 왔으나, 태양 전지의 다양한 활용성의 제고를 위해서 변형이 자유로우며 유연성을 가진 태양 전지의 제조의 필요성이 제시되고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- 14> 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 제조 공정이 간소화되고 저비용으로 대량 생산이 가능한, MOCVD에 의해 태양 전지용 CIS 또는 CIGS 박막을 제조하는 방법을 제공함에 있다.
- 15> 또한, 본 발명의 다른 목적은, 제조 공정이 인체에 해가 적으며, 보다 친환경적인 방법으로 태양 전지용 CIS 또는 CIGS 박막을 제조하는 방법을 제공함에 있다.
- 16> 또한, 본 발명의 또 다른 목적은, 태양 전지의 변형이 자유로우며 유연성을 가진, 태양 전지용 CIS 또는 CIGS 박막을 제조하는 방법을 제공함에 있다.

【발명의 구성】

- 17> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 화학 주기율표 상의 I족, III족 및 VI족 원소들을 이용하여 구성비가 (I족)-(III족)-(VI족)₂인 화합물을 제조하는 방법에 있어서, (1) 소정의 기판 상에 단일 (III족)-(VI족) 전구체를 이용하여 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 III-VI 화합물 박막을 형성하는 단계; (2) 상기 (III족)-(VI족) 박막상에, I족 금속을 포함하는 전구체를 이용하여, 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 (I족)₂-(VI족)박막을 형성하는 단

계; 및 (3) 상기 (I족)₂-(VI족) 박막상에 단일 (III족)-(VI족) 전구체를 이용하여, 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 (I족)-(III족)-(VI족)₂ 박막을 제조하는 단계를 포함하는 (I족)-(III족)-(VI족)₂ 화합물의 제조 방법을 제공한다.

18> 본 발명의 다른 국면에 의하면, 본 발명은, 화학 주기율표 상의 I족, III족 및 VI족 원소들을 이용하여 구성비가 (I족)-(III족)-(VI족)₂인 화합물의 고용체를 제조하는 방법에 있어서, (1) 소정의 기판 상에 단일 (III족)-(VI족) 전구체를 이용하여 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 III-VI 화합물 박막을 형성하는 단계; (2) 상기 (III족)-(VI족) 박막상에, I족 금속을 포함하는 전구체를 이용하여, 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 (I족)₂-(VI족) 박막을 형성하는 단계; 및 (3) 상기 (I족)₂-(VI족) 박막상에 단일 (III족)-(VI족) 전구체를 이용하여, 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 (I족)-(III족)-(VI족)₂ 박막을 제조하는 단계; 및 (4) 상기 (I족)-(III족)-(VI족)₂ 박막의 고용체(solid solution)를 제조하는 단계를 포함하는 (I족)-(III족)-(VI족)₂ 화합물의 고용체 제조 방법을 제공한다.

<19> 본 발명의 또 다른 국면에 의하면, 본 발명은, 태양 전지 흡수층을 제조하는 방법에 있어서, (1) 금속 소재의 기판상에 In 및 Se를 포함하는 전구체를 이용하여, 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 InSe박막을 형성하는 단계; (2) 상기 InSe박막상에 Cu를 포함하는 전구체를 이용하여, 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 Cu₂Se박막을 형성하는 단계; 및 (3) 상기 Cu₂Se 박막상에 In 및 Se를 포함하는 전구체를 이용하여, 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 CuInSe₂박막을 형성하는 단계를 포함하는 태양 전지 흡수층의 제조 방법을 제공한다.

- 10> 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 CIGS 박막 제조 방법 100의 제조 공정을 개략적으로 나타낸 흐름도이다.
- 21> 도시된 바와 같이, 본 발명의 일실시예에 따른 CIGS 박막 제조 방법 100에 의하면, 먼저, Mo 소재의 기판상에 인듐(In) 및 셀레늄(Se)를 포함하는 전구체, 즉, $[\text{Me}_2\text{In}-(\mu \text{SeMe})]_2$ 를 이용하여, MOCVD법에 의해 InSe 박막을 형성한다(단계 S102). 여기에서, Me는 메틸(methyl)을 나타내며, μ 는 Se이 In과 이중으로 브릿지(bridge)된 결합을 하고 있음을 나타낸다. 본 발명에 따르면, CIGS 박막을 형성하기 위한 기판으로서 통상적으로 유연성이 제한되는 유리 기판이 아닌 얇고 유연성을 지닌 Mo 소재의 기판을 사용함으로써 태양 전지의 여러 변형이 가능하게 된다.
- 22> 다음으로, 도 1에 도시된 바와 같이, InSe 박막이 형성된 기판상에 구리(Cu)를 포함하는 전구체, 즉, $(\text{hfac})\text{Cu}(\text{DMB})$ 를 이용하여, MOCVD법에 의해 Cu_2Se 박막을 형성한다(단계 S104). 여기에서, (hfac)는 헥사플로로아세틸아세토(hexafluoroacetylaceto)이며, (DMB)는 3,3-다이메틸(dimethyl)-1-부텐(butene)이다.
- 23> 다음으로, Cu_2Se 박막이 형성된 기판 상에 In 및 Se를 포함하는 전구체, 즉, $[\text{Me}_2\text{In}-(\mu \text{SeMe})]_2$ 를 이용하여, MOCVD법에 의해 CuInSe_2 박막을 형성한다(단계 S106). CuInSe_2 박막을 형성하기 위한 전구체인 $[\text{Me}_2\text{In}-(\mu \text{SeMe})]_2$ 는 단계 S102에서 이용되었던 것과 동일하다.
- 24> 다음으로, CuInSe_2 박막이 형성된 기판 상에 갈륨(Ga) 및 Se를 포함하는 전구체, 즉, $[\text{Me}_2\text{Ga}-(\mu \text{SeMe})]_2$ 를 이용하여, MOCVD법에 의해 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막을 형성한다(단계 S108). $[\text{Me}_2\text{Ga}-(\mu \text{SeMe})]_2$ 는 상기 $[\text{Me}_2\text{In}-(\mu \text{SeMe})]_2$ 에 In 대신 Ga를 대체한 것만이 다를 뿐이다.

- 15> 이하, 상기한 방법 100에 따른 CIGS 박막의 제조에 및 그 물성의 분석을 통하여 본 발명에 대해 더욱 상세히 설명한다.
- 16> 본 실시예에서는, CIGS 박막의 제조를 위하여 저압 MOCVD 장치를 사용하였다. 특히, 본 저압 MOCVD 장치는, (hfac)Cu(DMB), $[\text{Me}_2\text{In}-(\mu\text{SeMe})]_2$ 및 $[\text{Me}_2\text{Ga}-(\mu\text{SeMe})]_2$ 전구체가 들어 있는 버블러(bubbler)를 순차적으로 활용할 수 있도록 하여, 단일 공정으로 CIGS 박막을 제조하도록 하는 것이 바람직하다. 이렇게 제조된 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막의 결정구조, 표면상태 및 조성비는 각각 X선 회절장치(XRD), 주사형 전자현미경(SEM)과 X선 형광장치(XRF)를 이용하여 파악하였다.
- 27> 구체적으로는, 합성된 M(In, Ga)-Se 전구체(즉, $[\text{Me}_2\text{In}-(\mu\text{SeMe})]_2$ 와 $[\text{Me}_2\text{Ga}-(\mu\text{SeMe})]_2$ 전구체) 및 Cu 전구체(즉, (hfac)Cu(DMB))를 이용하여, 본 발명의 제조 방법 100에 따라, 두께 0.2mm, 직경 1 인치인 Mo 기판상에 In 과 Ga의 조성비가 서로 다른 5개의 CIGS 박막 샘플(샘플 a 내지 e)을 제조하였으며, 제조된 CIGS 박막 샘플의 물성을 분석하였다.
- 28> 먼저, 도 2는 본 실시예에서 성장된 InSe 박막의 XRD 무늬를 나타내며, 도 3은 본 실시예에서 성장된 Cu_2Se 박막의 XRD 무늬를 나타내는 그래프이다. 도 2 및 도 3에 도시된 바와 같이, InSe 박막상에 (hfac)Cu(DMB)를 이용하여 Cu를 성장하면 InSe 박막이 Cu_2Se 박막으로 변화됨을 알 수 있다. 나아가, Cu_2Se 박막을 XRF로 확인한 결과, In은 검출되지 않았다.
- 29> 또한, 도 4는 본 실시예에서 성장된 CuInSe_2 박막의 XRD 무늬를 나타내는 그래프이다. 도 4에 도시된 바와 같이, 성장된 CIS 박막의 XRD 무늬가 보고된 CuInSe_2 단결정 분말의 XRD 무늬와 잘 일치하는 것으로 보아, 제조된 CIS 박막은 정방정계(Tetragonal) 구조의 단일상을 가지는 박막으로 성장되었음을 알 수 있다.

- 10> 도 5는 본 실시예에서 제조된 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막의 XRD 무늬를 나타내는 그래프이다. 도 5에 도시된 바와 같이, CIGS 박막의 XRD 무늬에서는 XRF로 조사한 $[\text{Ga}]/[\text{In}+\text{Ga}]$ 의 조성에 따라 피크의 위치가 변화하였다.
- 11> 한편, 도 6은 본 실시예에서 제조된 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막에 있어서, $[\text{Ga}]/[\text{In}+\text{Ga}]$ 의 조성에 따른 격자상수 $2a$ 와 c 의 변화를 나타낸 그래프이다. 도 6에 도시된 바와 같이, x 가 증가함에 따라 격자상수 $2a$ 와 c 가 선형적으로 감소하였고, $[\text{Ga}]/[\text{In}+\text{Ga}]$ 의 조성에 따른 격자상수 $2a$ 와 c 의 변화율은 각각 0.329와 0.602로 큰 차이를 보였다.
- 32> 또한, CuInSe_2 박막의 격자 상수는 $a=5.77\text{\AA}$, $c=11.54\text{\AA}$ 으로 그루노바(Grunova)의 연구 결과와 매우 잘 일치한다. 본 실시예인 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막에서 x 가 가장 큰 값은 0.96(샘플 e)인데, 이 경우 $a=5.612\text{\AA}$, $c=10.953\text{\AA}$ 으로, Grunova가 보고한 CuGaSe_2 의 격자상수 $a=5.60\text{\AA}$, $c=10.98\text{\AA}$ 과 잘 일치함을 알 수 있다.
- 33> 도 5 및 도 6에 도시된 바와 같이, CIS의 경우 x 가 증가함에 따라 격자상수는 $2a \approx c$ 로 왜곡이 없으나, CIGS의 경우 x 가 증가함에 따라 점차 $c < 2a$ 가 되면서 c 축으로의 압축왜곡이 심화됨을 알 수 있다. 여기에서, 도 5를 참조하면, 샘플 e인 $\text{CuIn}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{Se}_2$ 박막의 XRD 무늬에서 $2\theta=45.68^\circ$ 와 $2\theta=46.17^\circ$ 에 두 개의 피크가 나타남을 알 수 있다. 이것은 격자상수가 $2a=c$ 인 정방정계 결정의 경우에 $[220]$ 면과 $[204]$ 면에 대하여 같은 각도에 피크가 나타나는데, 본 실시예에서는 압축왜곡에 의해 두 피크가 분리된 것이다. CuGaSe_2 의 $[220]$ 면과 $[204]$ 면의 X선 회절 피크는 각각 $2\theta=45.656^\circ$ 와 $2\theta=46.147^\circ$ 에 나타나는 것으로 보고되어 있다.
- 34> 한편, 도 5에서, Ga 조성비에 관계없이 위치가 변하지 않는 41° 근방의 작은 피크는 Mo 기판에 의한 것이며, XRD 무늬에서 15° 근방의 폭이 넓은 피크는 XRD 측정시 시료 받침으로 사용한 유리기판의 효과이다.

- 35> 다음으로, 도 7 및 도 8은 각각 본 실시예에서 형성된 CIS와 CIGS 박막의 XRF에 의해 조사된 조성비를 보여준다. 도시된 바와 같이, 삼각형 내의 두 직선 712(또는 812) 및 714(또는 814)가 교차하는 곳의 원 702(또는 802)는 $\text{Cu} : \text{In} : \text{Se} = 1 : 1 : 2$ 의 조성비를 가지는 곳이며, 각 점들 A, B, C, D 및 E(또는 b, c, d 및 e; 각각 샘플 b 내지 e에 해당된다.)은 본 실시예에서 제조된 박막의 조성비를 나타낸다. 두 직선 712(또는 812) 및 714(또는 814)는 그뢰닝크(Groenink)와 얀세(Janse)에 의해 정의된 것으로, $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ 계를 잇는 직선 712(또는 812)는 비분자성(non-molecularity), 즉, $dm = ([\text{Cu}]/[\text{Se}]) - 1$ 을 나타내며, 수직한 직선 714(또는 814)는 비(非)화학량론성(non-stoichiometry), 즉, $dz = (2[\text{Se}]/([\text{Cu}] + 3[\text{In}(\text{Ga})])) - 1$ 을 나타낸다.
- 36> 또한, 이들 직선은 삼각형을 4개의 영역으로 분할하는데, 이곳에 표시된 CuIn , VSe , InCu 등과 전도 형태는 Groenink와 Janse가 ABX_2 로 표시되는 3원 화합물에서 계산한 결함 화학(defect chemistry)의 결과이다. 제작한 시료의 전도 형태는 제벡(Seebeck) 효과로 확인한 결과 모두 P형이었다.
- 37> 도 7 및 도 8의 결과로부터 본 실시예에서 형성된 CIS와 CIGS 박막은 화학당량비에 매우 근접하게 제조되었음을 보여주고 있다. 따라서, 본 발명에 의하면, 간단한 성장 조건의 조절로서 원하는 당량비를 가지는 양질의 박막을 제조할 수 있게 된다.
- 38> 도 9(a) 내지 도 9(e)는 각각 본 실시예에서 형성된 CIGS 박막 샘플 a 내지 e의 표면을 전자 현미경으로 본 사진을 나타낸다. 다결정으로 성장된 박막에서 결정 알갱이의 크기는 $[\text{M}]/[\text{Se}]$ 의 비에 크게 좌우되는데, 상기 비가 클수록 결정의 입자 크기는 커짐을 알 수 있다.

- 39> 이상, 바람직한 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 설명하였으나, 본 발명의 기술 사상은 이에 한정되지 아니한다. 즉, 상기한 실시예에서는 태양 전지용 박막으로서 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막(단, $0 \leq x \leq 1$)을 제조하는 공정에 한정하여 설명하였으나, 이는 단지 화학 주기율표 상의 I족, III족 및 VI족 원소들을 이용하여 구성비가 (I족)-(III족)-(VI족)₂인 화합물 중의 한 실시예일 뿐이며, 구성 원소가 달라진다 해도 제조 공정은 상기한 실시예의 기술사상과 동일하다.
- 40> 여기서, I족 원소의 예를 들면, Cu 또는 Ag 등 주기율표에서 1족에 속하는 모든 원소를 포함하고, III족 원소의 예를 들면, In, Ga 또는 Al 등 주기율표에서 3족에 속하는 원소를 모두 포함하며, VI족 원소의 예를 들면, Se, S 또는 Te 등으로 주기율표에서 VI족에 속하는 모든 원소를 포함한다.
- 41> 구체적인 예를 들면, 먼저 단일 (III족)-(VI족) 전구체인 $[\text{Me}_2(\text{III})-(\mu(\text{VI})\text{Me})]_2$ 를 이용하여, 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 (III족)-(VI족) 박막을 형성한다. 예컨대, InSe, GaSe, AlSe, InS, GaS, AlS, InTe, GaTe 또는 AlTe 등의 어느 것을 형성할 수 있다.
- 42> 다음으로, 상기 (III족)-(VI족) 박막상에, I족 금속(예컨대, Ag 또는 Cu 등)을 포함하는 전구체(1가 또는 2가 전구체를 포함)를 이용하여, 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 (I족)₂-(VI족) 박막을 형성한다. 예컨대, Cu_2Se , Cu_2S , Cu_2Te , Ag_2Se , Ag_2S 또는 Ag_2Te 등의 어느 것을 형성할 수 있다.
- 43> 다음으로, 상기 (I족)₂-(VI족) 박막상에 단일 (III족)-(VI족) 전구체를 이용하여, 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 (I족)-(III족)-(VI족)₂ 박막을 형성함으로써 본 발명에 의한 태양 전지용 박막을 완성한다.

14> 나아가, 상기와 같이 제조된 태양 전지용 박막의 고용체(solid solution)인 화합물 반도체도 또한 제조될 수 있다. 이러한 예를 들면, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$, $\text{AgIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 또는 $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$ 등이 있다.

45> 따라서, 본 발명의 기술 사상은 임의의 (I족)-(III족)-(VI족)₂ 화합물 및 이들의 고용체(solid solution) 화합물을 제조하는 방법을 개시하는 것으로 해석되어야 하며, 그 권리 범위는 특허청구범위의 기재에 의하여 결정되어야 함은 명백하다.

【발명의 효과】

46> 본 발명에 의하면, MOCVD에 의해 태양 전지용 CIS 또는 CIGS 박막을 제조함에 있어서, 제조 공정이 간소화되고 저비용으로 대량 생산이 가능하게 된다.

47> 또한, 본 발명에 의하면, 태양 전지용 CIS 또는 CIGS 박막의 제조를 위한 전구체를 독성이 약한 화합물을 사용하므로, 제조 공정을 보다 안전하고 친환경적으로 할 수 있다.

48> 또한, 본 발명에 의하면, 기판으로 유연성을 지닌 금속을 사용하여, 태양 전지의 변형이 자유로우며 그 활용도를 높일 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

화학 주기율표 상의 I족, III족 및 VI족 원소들을 이용하여 구성비가 (I족)-(III족)-(VI족)₂인 화합물을 제조하는 방법에 있어서,

(1) 소정의 기판 상에 단일 (III족)-(VI족) 전구체를 이용하여 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 III-VI 화합물 박막을 형성하는 단계;

(2) 상기 (III족)-(VI족) 박막상에, I족 금속을 포함하는 전구체를 이용하여, 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 (I족)₂-(VI족)박막을 형성하는 단계; 및

(3) 상기 (I족)₂-(VI족) 박막상에 단일 (III족)-(VI족) 전구체를 이용하여, 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 (I족)-(III족)-(VI족)₂ 박막을 제조하는 단계를 포함하는 (I족)-(III족)-(VI족)₂ 화합물의 제조 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 (III족)-(VI족) 박막은, 적어도 InSe, GaSe, AlSe, InS, GaS, AlS, InTe, GaTe 및 AlTe를 포함하는 박막의 집합에서 선택되는 하나의 박막인 (I족)-(III족)-(VI족)₂ 화합물의 제조 방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 (I족)₂-(VI족) 박막은, Cu₂Se, Cu₂S, Cu₂Te, Ag₂Se, Ag₂S 및 Ag₂Te를 포함하는 박막의 집합에서 선택되는 하나의 박막인 (I족)-(III족)-(VI족)₂ 화합물의 제조 방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 기판은 Mo 소재인 것인 것을 특징으로 하는 (I족)-(III족)-(VI족)₂ 화합물의 제조 방법.

【청구항 5】

화학 주기율표 상의 I족, III족 및 VI족 원소들을 이용하여 구성비가 (I족)-(III족)-(VI족)₂인 화합물의 고용체를 제조하는 방법에 있어서,

(1) 소정의 기판 상에 단일 (III족)-(VI족) 전구체를 이용하여 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 III-VI 화합물 박막을 형성하는 단계;

(2) 상기 (III족)-(VI족) 박막상에, I족 금속을 포함하는 전구체를 이용하여, 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 (I족)₂-(VI족)박막을 형성하는 단계; 및

(3) 상기 (I족)₂-(VI족) 박막상에 단일 (III족)-(VI족) 전구체를 이용하여, 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 (I족)-(III족)-(VI족)₂ 박막을 제조하는 단계; 및

(4) 상기 (I족)-(III족)-(VI족)₂ 박막의 고용체(solid solution)를 제조하는 단계를 포함하는 (I족)-(III족)-(VI족)₂ 화합물의 고용체 제조 방법.

【청구항 6】

제5항에 있어서,

상기 (I족)-(III족)-(VI족)₂ 박막의 고용체(solid solution)는, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$, $\text{CuGa}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$, $\text{AgIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, $\text{AgIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$, $\text{AgIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$, $\text{CuGa}(\text{Se},\text{S})_2$, $\text{AgIn}(\text{Se},\text{S})_2$, $\text{AgGa}(\text{Se},\text{S})_2$, $\text{CuIn}(\text{Se},\text{Te})_2$, $\text{CuGa}(\text{Se},\text{Te})_2$, $\text{AgIn}(\text{Se},\text{Te})_2$, $\text{AgGa}(\text{Se},\text{Te})_2$, $\text{CuIn}(\text{S},\text{Te})_2$, $\text{CuGa}(\text{S},\text{Te})_2$, $\text{AgIn}(\text{S},\text{Te})_2$ 및 $\text{AgGa}(\text{S},\text{Te})_2$ 를 포함하는 화합물의 집합에서 선택되는 어느 하나인 (I족)-(III족)-(VI족)₂ 화합물의 고용체 제조 방법.

【청구항 7】

태양 전지 흡수층을 제조하는 방법에 있어서,

- (1) 금속 소재의 기판상에 In 및 Se를 포함하는 전구체를 이용하여, 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 InSe박막을 형성하는 단계;
- (2) 상기 InSe박막상에 Cu를 포함하는 전구체를 이용하여, 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 Cu_2Se 박막을 형성하는 단계; 및
- (3) 상기 Cu_2Se 박막상에 In 및 Se를 포함하는 전구체를 이용하여, 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 CuInSe_2 박막을 형성하는 단계를 포함하는 태양 전지 흡수층의 제조 방법.

【청구항 8】

제7항에 있어서,

상기 단계(1)에서 상기 기판은 Mo 소재인 것인 것을 특징으로 하는 태양 전지 흡수층의 제조 방법.

【청구항 9】

제8항에 있어서,

상기 In 및 Se를 포함하는 전구체는 화학식 $[\text{Me}_2\text{In}-(\mu\text{SeMe})]_2$ 로 표현되는 화합물인 것을 특징으로 하는 태양 전지 흡수층의 제조 방법.(단, Me는 메틸(methyl)을 나타내며, μ 는 Se이 In과 이중으로 브릿지(bridge)된 결합을 하고 있음을 나타낸다.)

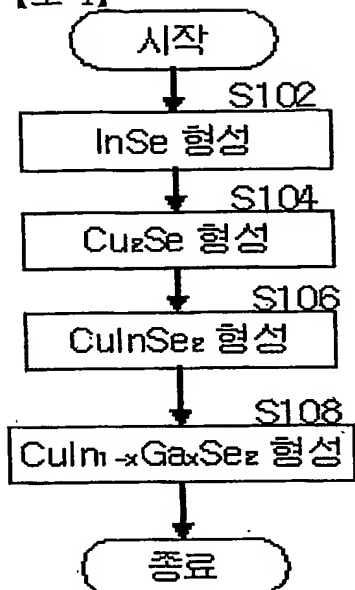
【청구항 10】

제7항에 있어서,

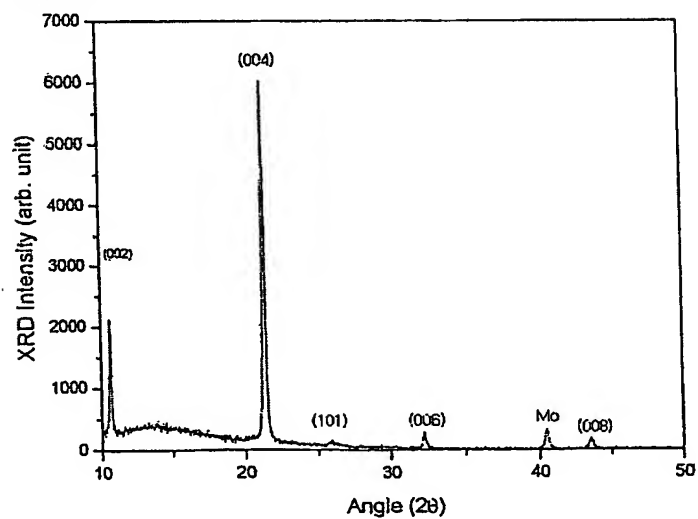
(4) 상기 CuInSe_2 박막상에 Ga 및 Se를 포함하는 전구체를 이용하여, 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막(단, $0 \leq x \leq 1$)을 형성하는 단계를 더 포함하는 태양 전지 흡수층의 제조 방법.

【도면】

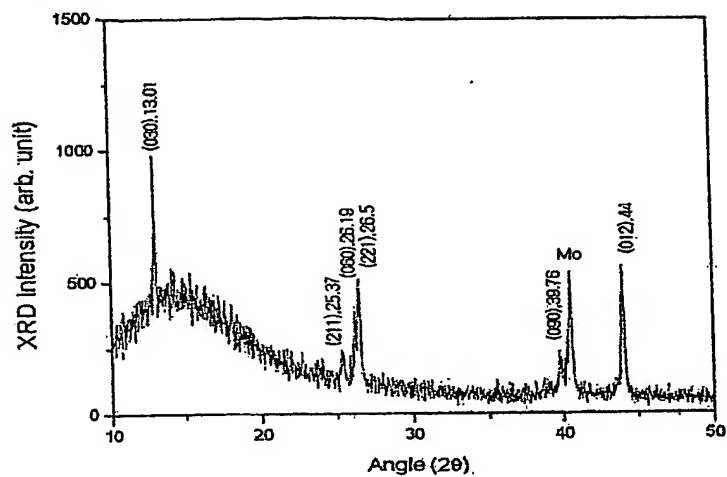
【도 1】



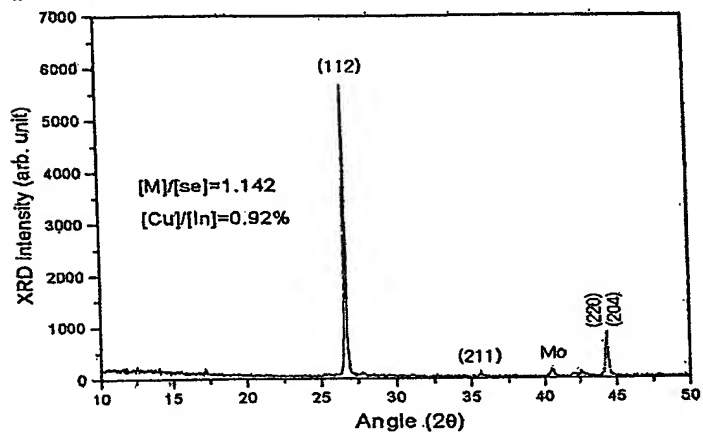
【도 2】



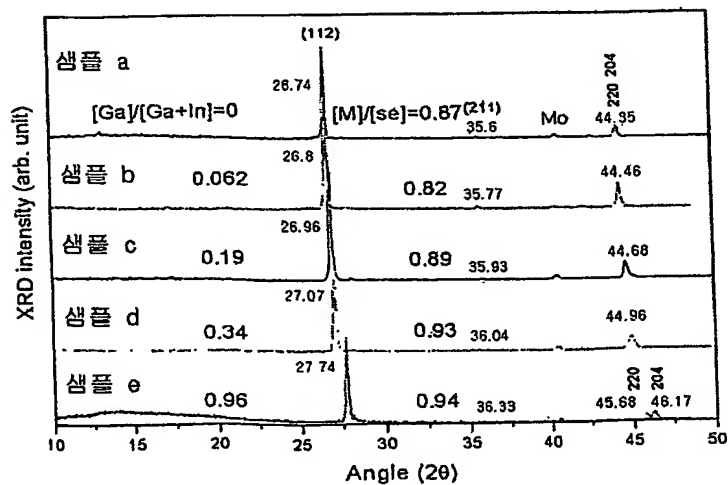
【도 3】



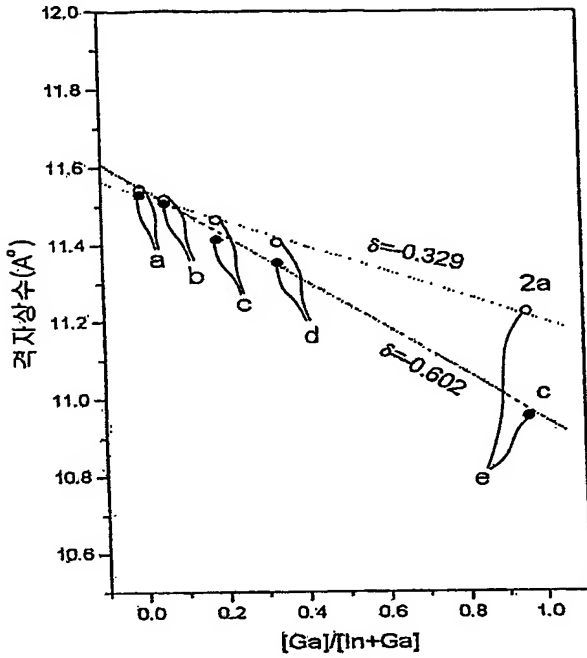
【도 4】



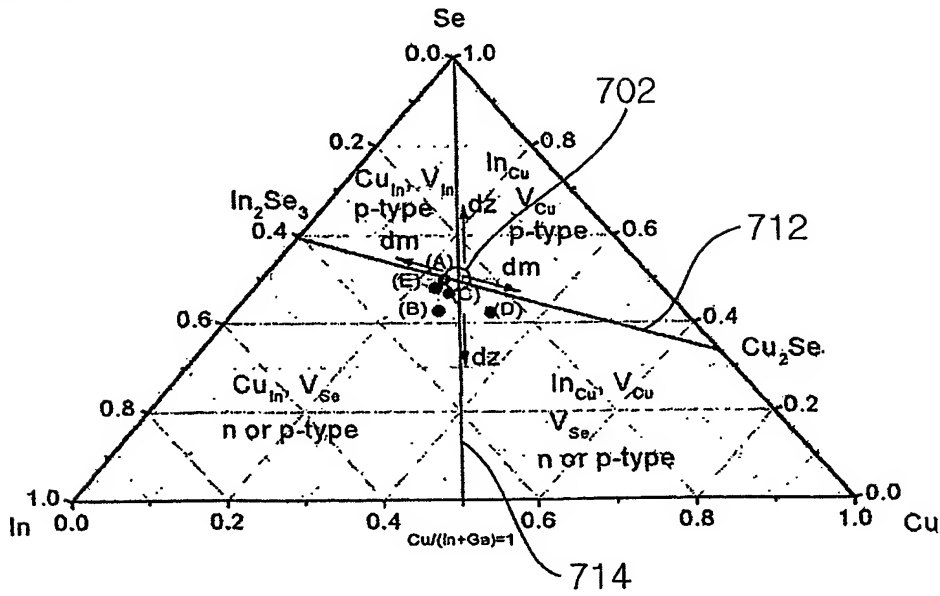
【도 5】



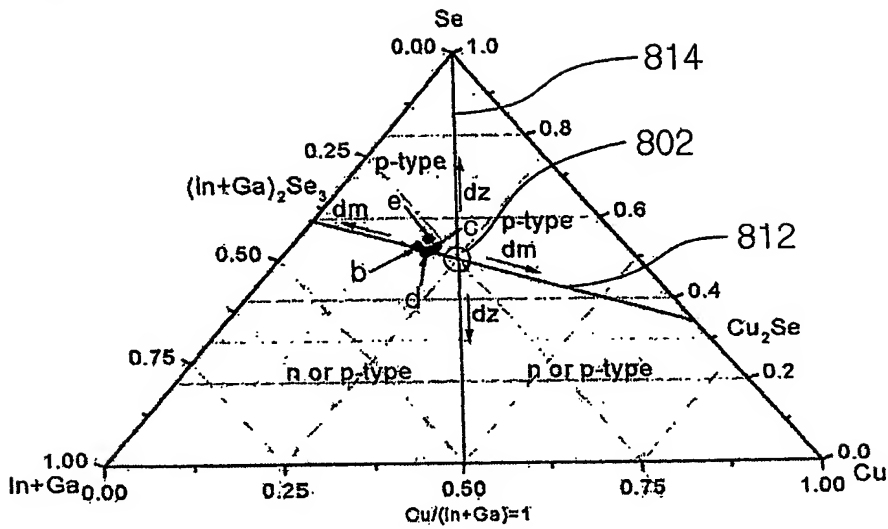
【도 6】



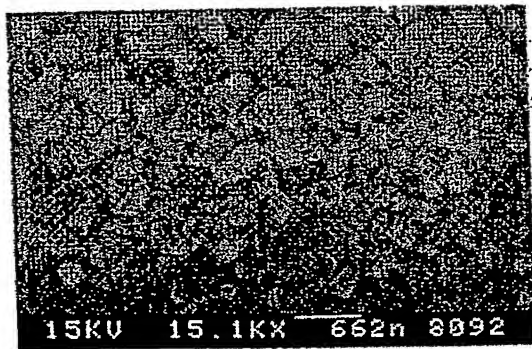
【도 7】



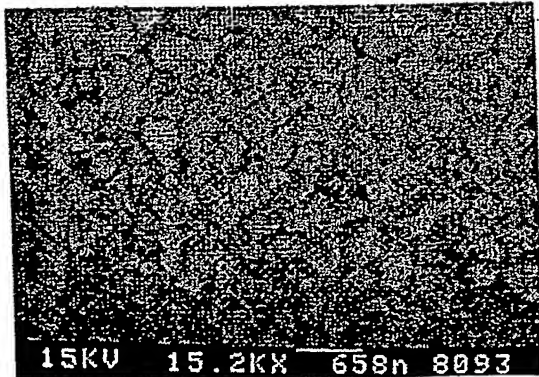
【도 8】



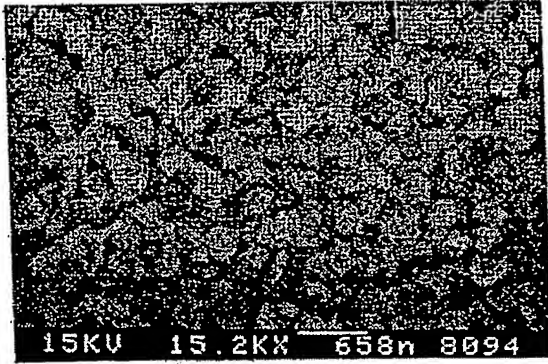
【도 9a】

(a) 샘플 a ; $[Ga]/[Ga+In]=0$, $[M]/[Se]=0.87$

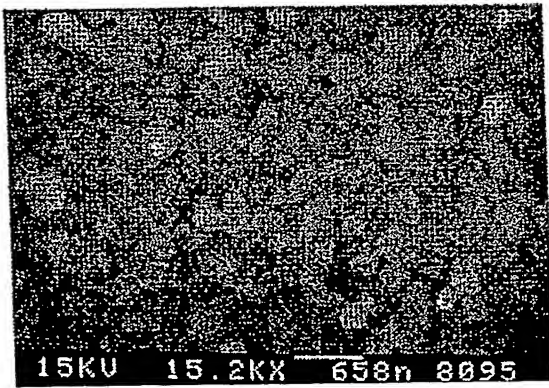
【도 9b】

(b) 샘플 b ; $[Ga]/[Ga+In]=0.062$, $[M]/[Se]=0.82$

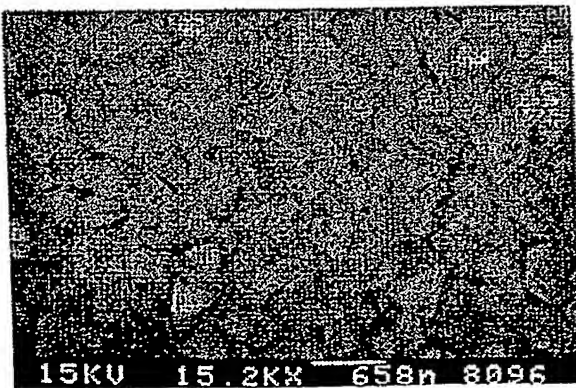
【도 9c】

(c) 샘플 c ; $[Ga]/[Ga+In]=0.19$, $[M]/[Se]=0.89$

【도 9d】

(d) 샘플 d ; $[Ga]/[Ga+In]=0.34$, $[M]/[Se]=0.93$

【도 9e】

(e) 샘플 e ; $[Ga]/[Ga+In]=0.96$, $[M]/[Se]=0.94$

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.